

物性実験グループ : 気体物性グループ

著者	森岡 弓夫
雑誌名	年次研究報告
巻	1996
ページ	104-110
発行年	1997-09
URL	http://hdl.handle.net/2241/14004

VII-4 気体物性グループ

助教授 森岡弓男

物理学研究科(3名)

教育研究科(2名)

【1】大気分子の光電離の研究

宇宙空間に多量に存在する O_2 、 N_2 、 CO 分子、又そのイオンについての完全な理解は、興味のあることであり、成し遂げねばならないことである。又、太陽光中の真空紫外光と上層大気との相互作用は非常に大きいので、人間の生活に様々な形で関わってくる。例えば、フロンガスから出る塩素原子によるオゾン(O_3)の破壊や、地球の温暖化に係る様々なガスの生成等が挙げられる。この相互作用のうち光電離と光解離が大部分を占めている。我々は、これらの大気分子のイオン状態の完全な理解を、高分解能しきい光電子分光法を用いて、振動及び回転状態の測定を通して行おうとするものである。 N_2 や O_2 分子イオンについては、その基底状態と相対的に低い励起状態の振動状態を非常に高いところまで観測し、特に N_2 については或る振動状態の回転準位まで観測している。この観測により N_2 イオンや O_2 イオンのポテンシャル曲線をかなり正確に計算することが出来た。

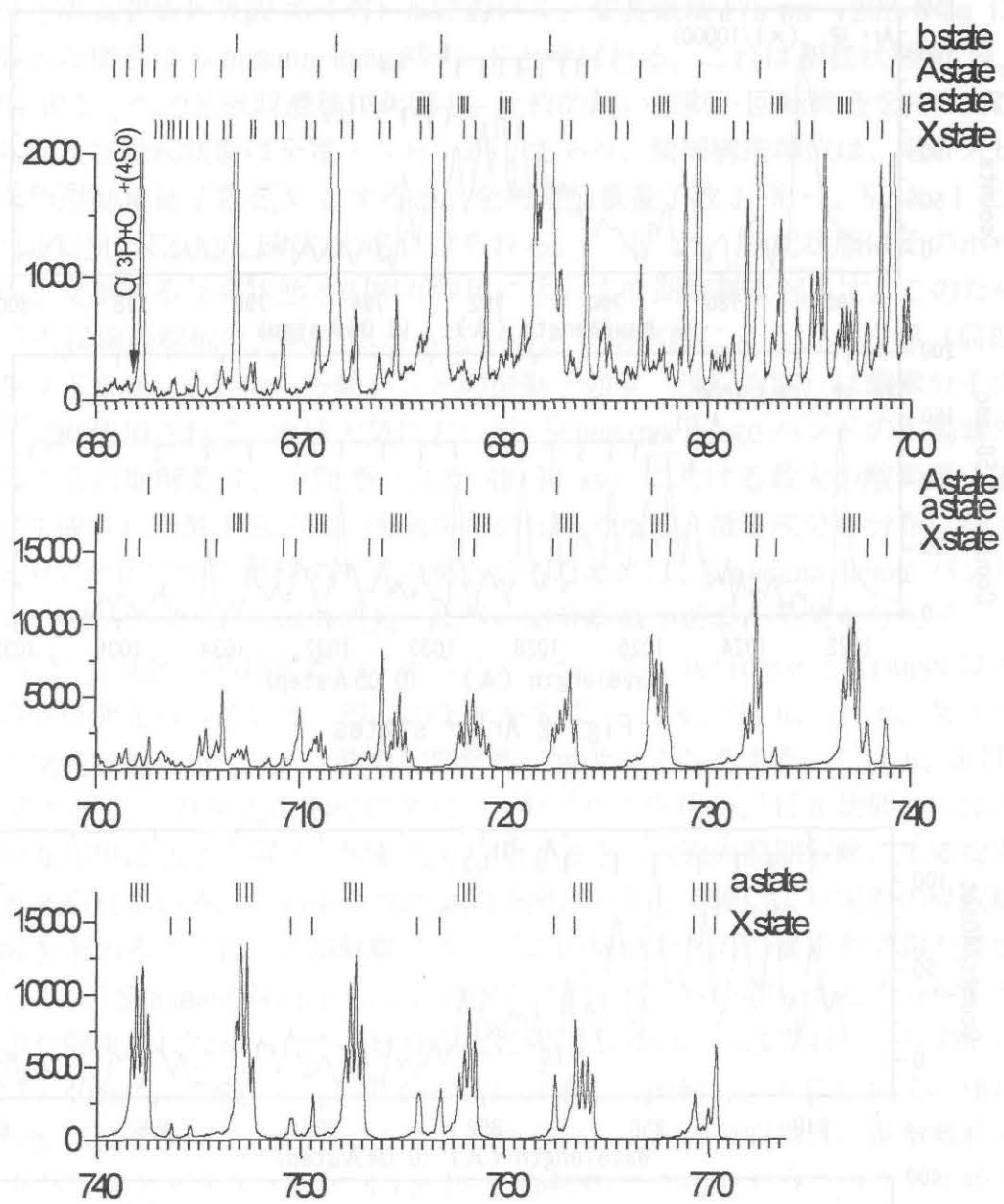
研究の特色)

- (1) 今まで不可能と思われていた非常に高い振動数の状態までの観測している。
- (2) 超音速ノズルビームによる冷却法を用いて、回転準位分布を単純にしている。
- (3) 高分解能しきい光電子分析器(分解能1 meV以下)の使用。
- (4) 高分解能分光器(3m直入射型で調整が完成している)の使用。
- (5) シンクロトロン放射のパルス特性を利用して、スペクトルのエネルギー分解能を更にあげている。

例として O_2^+ の基底状態及び励起状態のしきい光電子スペクトルを図1に示す。図には、基底状態X及び励起状態A及びaの振動構造がはっきり見れる。特にa状態は4重項と言われていたが、このスペクトルからそれが確認される。又、X、A及びaの3つの状態ともほとんど解離極限まで振動準位が観測された。この現象はまだ物理的にまだ理解されていない。

【2】希ガスヘテロダイマーのしきい光電子分光

ダイマーは最も基本的クラスターであり、2つの化学的に安定な物質がファンデルワールス力により、結びついてものである。この力によって結合している分子をファンデルワールス分子という。ファンデルワールス分子である希ガスダイマーの結合力は十数 meV で常温での分子の熱運動エネルギー(25 meV)以下である。結合エネルギーが小さいため、他の分子との衝突によってすぐ解離してしまい、常温では安定に存在できない。このように希ガスダイマーは不安定であるため、生成が難しく研究が始められたのはおよそ20年ほど前である。我々の研究室では、超音速ジェットノズ



(図1) O_2 イオンしきい光電子スペクトル

ルを用いて様々な希ガスダイマーを生成し、その電子構造を研究している。図2と図3にArXeとArKrのしきい光電子スペクトルを示す。この分子イオンの振動構造が観測されこの情報からこれらの分子のポテンシャルの概略がわかる。

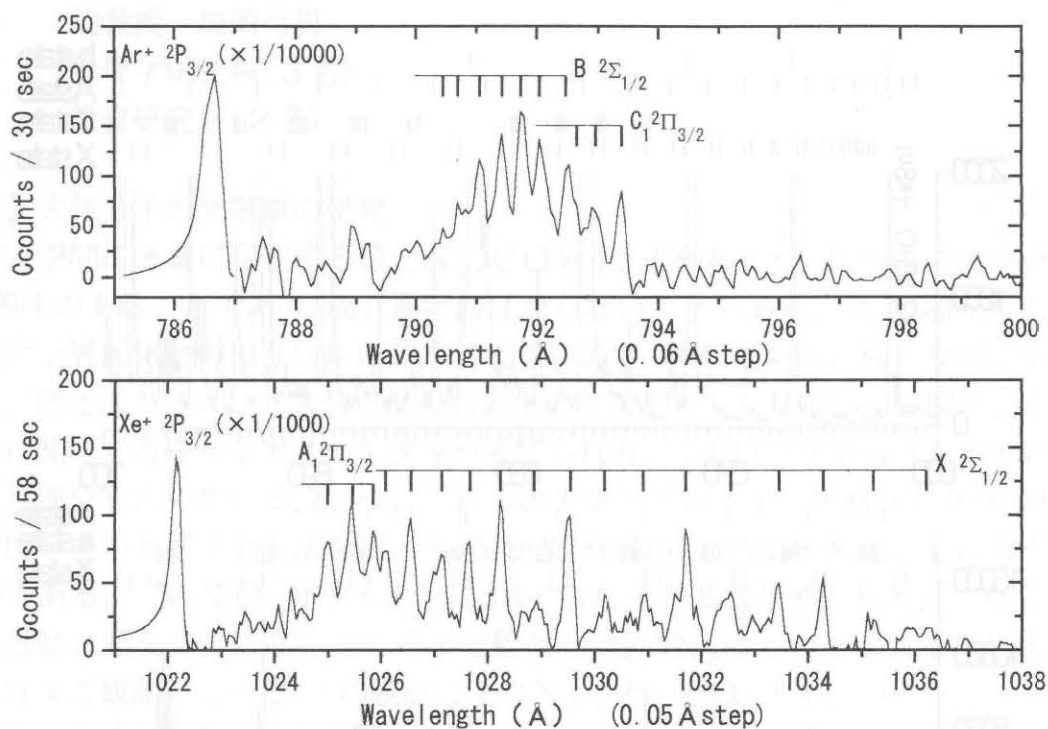


Fig. 2 ArXe⁺ states

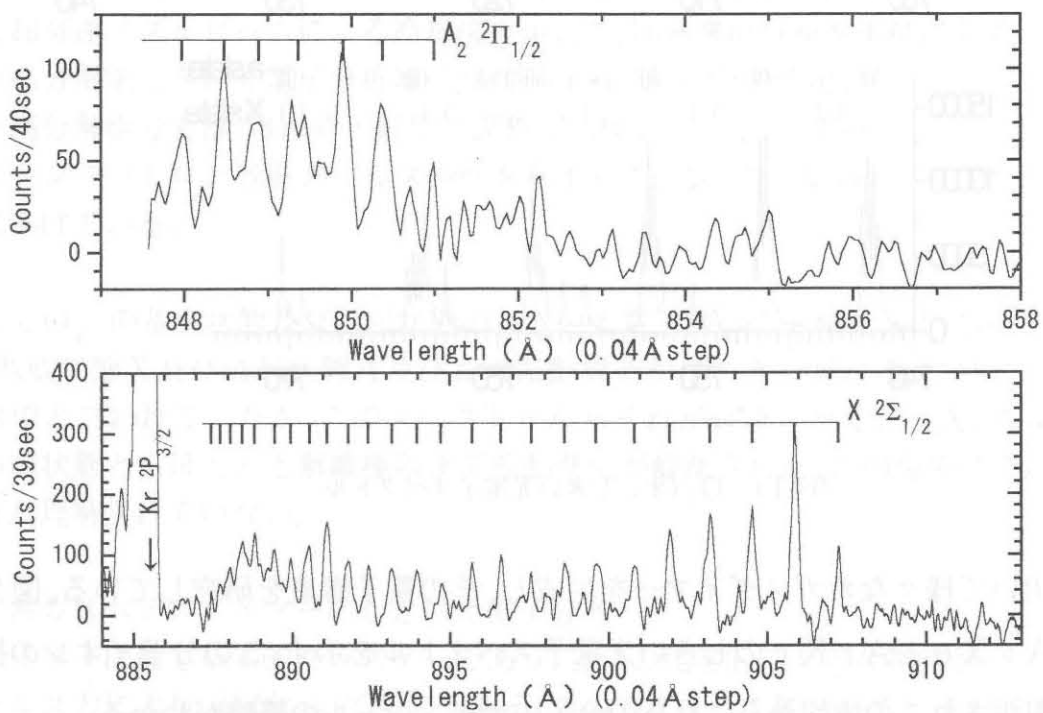


Fig. 3 ArKr⁺ X $2\Sigma_{1/2}$, A₂ $2\Pi_{1/2}$ states

【3】フーリエ分光器を用いた O_2 Schumann-Runge バンドの高分解能吸収断面積測定

酸素分子の真空紫外吸収スペクトルにおいて、波長領域 175 nm - 202.6 nm に見られる離散的な構造は Schumann-Runge バンドと呼ばれる。これは基底状態 $X^3\Sigma_g^-$ から励起状態 $B^3\Sigma_u^-$ への光吸収遷移に起因し、比較的鋭い振動-回転構造を持つ。これらの基底状態及び励起状態は全電子スピンの 1 であり、微細構造準位は、電子スピンを除いた全角運動量量子数を N とすると、全角運動量量子数 $J = N + 1, N, N - 1$ を持ち、それぞれ $F1(N)$ 、 $F2(N)$ 、 $F3(N)$ と名付けられる。 $B^3\Sigma_u^-$ 励起状態はそのポテンシャル曲線と交差する反発状態との相互作用によって前期解離を起こす。このため、観測される吸収線の線幅は比較的広がっている。前期解離による広がり幅（前期解離幅）、及び Schumann-Runge 振動バンドの振動子強度（吸収強度）は酸素分子の光解離率の計算に使用される。地球大気において、Schumann-Runge バンドの太陽紫外放射の吸光による前期解離は、中間圏（高度 48-90 km）における最大の酸素原子供給源である。生成された酸素原子は、大気中での化学過程や、微量成分の分布に深く関わり、大気中での化学反応過程のモデルを立てるためには、Schumann-Runge バンドの振動子強度、吸収スペクトル線の波長、及び前期解離幅が必要不可欠な分光データとなる。

$B^3\Sigma_u^-$ 状態の前期解離のメカニズムについて、Julienne と Krauss は大変重要な理論的研究を行っている。彼らのモデルでは、 $1\Pi_u$ 、 $3\Pi_u$ 、 $5\Pi_u$ 、及び $3\Sigma_u^+$ の 4 つの反発状態が $B^3\Sigma_u^-$ 状態の前期解離に重要な寄与をする。 $1\Pi_u$ 、 $5\Pi_u$ 、 $3\Sigma_u^+$ 状態と $B^3\Sigma_u^-$ 状態の間ではスピン-軌道相互作用が、 $3\Pi_u$ 状態とではスピン-軌道相互作用に加えて電子-回転相互作用が $B^3\Sigma_u^-$ 状態の前期解離に重要な寄与をすると考えられている。このような理論的予測に対し、実験により実際の吸収線の前期解離幅を求めることは、前期解離メカニズムの解明のための貴重な情報を提供することになる。Schumann-Runge バンドの測定において、長い間分光器の分解能不足という問題が解決されなかったが、80年代に入り Yoshino らは吸収バンドの測定を高分解能 (0.40cm^{-1}) で行い、(1-0) から (12-0) までの振動バンドについて、極めて正確な吸収断面積を得ることに成功した。これらのバンドの吸収線は前期解離相互作用による広がり幅が大きく ($0.8\sim 4\text{cm}^{-1}$)、微細構造に起因するスペクトル線どうしの重なりが激しいため、各微細構造の前期解離幅を吸収断面積スペクトルから得るのが困難であった。Yoshino らの測定したスペクトルに対して、Lewis らが現時点で最も精密なデコンボリューションを行っている。彼らは各微細構造の前期解離幅を求めているが、線幅の広がりが大きいものについては、3つの微細構造の平均前期解離幅を得るに止まっている。 $v'=12$ 以下の前期解離幅の解析がこのような問題を抱えているのに対して、 $v'=13$ 以上の振動バンドの吸収線は線幅が狭く (0.4cm^{-1} 以下)、微細構造が比較的明瞭に分離している。 $v'=13$ 以上の振動バンドの正確な吸収断面積スペクトルが得られれば、吸収線のデコンボリューションは $v'=12$ 以下の振動バンドに比べて容易であり、微細構造の正確な前期解離幅が得られるであろう。そしてその結果より、 $B^3\Sigma_u^-$ 状態の前期解離メカニズムに対する貴重な情報が得られることが期待される。本実験の目的は、 $v'=13$ 以上の振動バンドの正確な吸収断面積スペクトルを

測定し、微細構造の前期解離幅を系統的に求め、得られた前期解離幅の振動準位や回転準位に対する振る舞いから、 $B^3\Sigma^-$ 状態の前期解離メカニズムを探ることである。また大気化学の研究において前期解離幅と共に必要な分光データである各振動バンドの振動子強度も併せて求める。通常の回折格子を用いた分光器では、現時点における最高の分解能は 0.40 cm^{-1} であり、これでは $v'=13$ 以上の振動バンドの正確な吸収断面積スペクトルの測定には不十分である。そのため、新しい分光法が要求された。フーリエ分光法は従来赤外及び遠赤外領域での分光測光に用いられていたが、現在では真空紫外領域で用いられるフーリエ分光器が開発されている。この分光器は通常の分光器では到達できない高い分解能を発揮できる。そこで、我々はフーリエ分光器の使用を検討し、光源に高強度、安定、なめらかな連続光であるシンクロトン放射光を用いることにより、Schumann-Runge バンドのフーリエ分光測定が可能であるとの結論に達した。実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-12B で行った。測定に使用されたフーリエ分光器はインペリアル大学ブラケット研究所の紫外領域専用フーリエ分光器 FT5005 である。この分光器の構造はマイケルソン干渉計である。移動鏡の可動距離は 200 mm 、最大 0.025 cm^{-1} の分解能を持つ。ビームスプリッターの材質に MgF_2 を用いたことにより、 170 nm まで短波長の測定が可能である。このフーリエ分光器を BL-12B に設置された高分解能分光器 6VOP E 6 の前置分散系に接続した。この装置は望みのバンド幅の光を主分光系に入射させることができる。フーリエ分光測定において良い SN 比の測定を行うためには、入射光のバンド幅を限定しなければならない。6VOP E 前置分散系の機能はこの要求にかなったものである。6VOP E の前置分散系から主分光系に至る光路の間に反射鏡を設置し、シンクロトン放射光を 90° 反射させ、ガスセルを通してフーリエ分光器へ導入し、吸収スペクトル測定を行った。フーリエ分光器の分解能は 0.06 cm^{-1} に設定した。入射光のバンド幅は約 2.5 nm に設定した。このバンド幅では、測定したい波長範囲を一度に包含できないので、測定範囲を 2 つに分け、中心波長を各々 180 nm 及び 177.5 nm に設定した。測定は室温 (295 K) のもとで行われた。ガスセル内の O_2 の圧力は $0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0\text{ Torr}$ の 5 通りに設定された。ガスセルの吸収長は 78.2 mm であった。1、2 日の測定で SN 比が $40\sim 50$ の吸収スペクトルが得られた。得られた吸収スペクトルは Beer の法則を用いて吸収断面積スペクトルに変換された。各吸収線に対し、Voigt 曲線によるデコンボリューションを行い、線幅及び積分吸収断面積を求めた。今回は、圧力 2 Torr での吸収スペクトルのみを解析に用いた。個々の吸収線は、Yoshino ら 7、及び Brix ら 8 の測定結果を参照することにより同定された。Voigt 曲線における Gaussian 成分の半値幅は 0.120 cm^{-1} とした。これは、Voigt 曲線の Gaussian 成分 (Doppler 半値幅 $= 0.12\text{ cm}^{-1}$) とフーリエ装置関数 (半値幅 $= 0.06\text{ cm}^{-1}$) とのコンボリューションによって得られた値である。解析の結果、 $v'=13$ 以上の振動バンドの吸収線の前期解離幅は $0.15\sim 0.4\text{ cm}^{-1}$ であり、 $v'=12$ 以下の振動バンドの吸収線に比べかなり線幅が狭いことが確認された。 $v'=13$ 、及び 14 の振動バンドにおいて、微細構造準位 F1 の前期解離幅が回転量子数 N' に対して減少し、一方、微細

構造準位 F3 の前期解離幅は増加する、という現象が見られた。これは $B^3 \Sigma_u^-$ 状態と $^3 \Pi_u$ 状態との間の電子一回転相互作用による前期解離以外では説明の付かない現象である。このことは(13-0)及び(14-0)バンドの吸収線において、 $B^3 \Sigma_u^- - ^3 \Pi_u$ 部分前期解離幅が全前期解離幅の中でかなりの割合を占めていることを示している。この結果は Julienne² の理論的予測とも一致した。また今回の測定結果と、Lewis ら⁴ の半経験的計算法による結果を比較すると、3つの微細構造準位全てにおいて、その前期解離幅の変化は、 $v'=13-17$ のいずれについてもほぼ似たような傾向を示した。各々の吸収線の前期解離幅の値は我々の結果の方が、彼らの結果よりも系統的に大きくなっていた。この不一致は、Lewis ら⁴ の $B^3 \Sigma_u^- - ^3 \Sigma_u^-$ 前期解離モデルの不確定なパラメータ値が原因と思われる。今回の前期解離幅のデータは、前期解離モデルの改善に役立つであろう。各振動バンドについて、同じ振動バンドに属する観測された吸収線の線強度の合計を求めた。さらに、観測されなかった高回転準位 ($N'' > 25$) の吸収線強度についての補正を行い、振動子強度を求めた。補正方法は、Yoshino らが(1-0)-(12-0)振動バンドの振動子強度の決定において用いた経験的な手法である。今回得られた各振動バンドの振動子強度の結果は以下の通りである。

バンド	振動子強度	バンド	振動子強度
(13-0) :	$3.09E-5$	(16-0) :	$2.80E-5$
(14-0) :	$3.29E-5$	(17-0) :	$2.68E-5$
(15-0) :	$3.12E-5$		

$v'=18$ 以上の振動バンドにおいては、まだ同定されていない吸収線が多数存在している。正確な振動子強度を得るためには、こうした未確定のブランチの同定が必要である。

【4】衝突後効果の研究

ネオン原子のK殻光電離後のオージェ・カスケードにおけるしきい光電子とその decay 成分のスペクトルがしきい光電子とそのカスケードによって生じるイオンとのコインシデンス計測法によって測定された。得られたスペクトルは、オージェ・カスケードによる衝突後効果の特徴的な非対称で広がったスペクトル形状を示していた。スペクトルのピーク位置は、その衝突後作用の度数にしたがって徐々に高エネルギー側にシフトするが、スペクトル幅はその度数にかかわらずほとんど一定であった。これらのスペクトル形状はオージェ電子放出の統計的な確率を考慮した簡単なモデルで解析することができた。

<論文>

- 1) Y.Tanaka, Y.Morioka, Y.Lu: The threshold photoelectron spectrum of O_2^- in the 31-34 eV: J.Electron Spec. 79, 507-509(1996)
- 2) Y.Morioka, Y.Lu, Matsui: Vibrational structure of the N_2^- ground state observed by threshold photoelectron spectroscopy: J.Chem.Phys.104, 9357-9361(1996)
- 3) T.Hayaishi, Y.Morioka et al; Post-Collision Interaction Effect induced by Auger Cascade following Xe L_3 -Shell: Phys.Rev. A54, 4064-4068 (1996)

<報告>

- 1) T.Hayaishi, Y.Tanaka, Y.Morioka: POST-COLLISION INTERACTION EFFECTS MEASURED BY THRESHOLD PHOTOIONIZATION METHODS: Photon Factory Activity Report, 9, (1996)
- 2) H.Yoshii, Y.Morioka Y.Tanaka, : NEW ELECTRONIC STATES OF N_2^+ : Photon Factory Activity Report, 337, (1996)
- 3) Y.Morioka Y.Tanaka: VIBRATIONAL STRUCTURE OF THE N_2^+ GROUND STATE OBSERVED BY THRESHOLD PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY: Photon Factory Activity Report, 338, (1996)

<学位論文(教育修士)>

- 1) 斎藤達也; 物理振り子を用いたカオスの教材化
- 2) 山口泰代; ArKrダイマーイオンの振動構造の研究

<学会講演>

日本物理学会

- 1) 希ガスヘテロダイマーのしきい光電子分光: 田中智章、吉井裕、森岡弓男、山口泰代、早石達司、伊藤健二
- 2) Ne 1s 電離の衝突後効果: 早石達司、田中智章、吉井裕、森岡弓男、村上栄五郎、柳下明

日本放射光学会

- 1) 希ガスダイマーのしきい光電子とのコインシデンス: 吉井裕、田中智章、早石達司、森岡弓男、伊藤健二
- 2) ArKr, KrXe, ArXe のしきい光電子分光: 田中智章、吉井裕、早石達司、森岡弓男、伊藤健二